

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-338323

(43)Date of publication of application : 06.12.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 2/12

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 05-126892

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1993

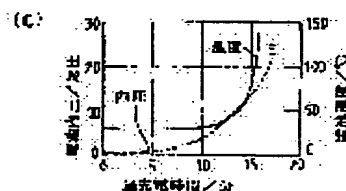
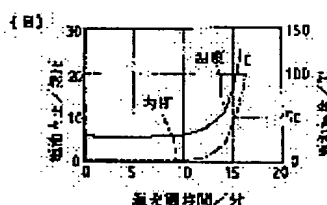
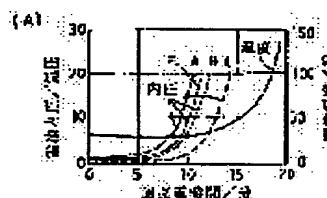
(72)Inventor : WATANABE SHOICHIRO
KITAGAWA MASAKI
HONGO YUTAKA
TSURUTA KUNIO
ITO ZENICHIRO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To secure the high safety of a nonaqueous electrolytic secondary battery, which is provided with an explosion-proof sealing plate for cutting the electrical connection in response to a rise of the internal pressure of a battery, without lowering the battery characteristic.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolytic secondary battery is provided with a negative plate, a positive plate formed with a positive electrode active material layer, which is mainly composed of the powder of lithium compound cobalt oxide (Li_xCoO_2 : $0.05 \cdot x \cdot 1.10$) on both surfaces of a metal current collector, nonaqueous electrolyte and an explosion-proof sealing plate provided with a function for cutting the current in response to a rise of the internal pressure of a battery. In this nonaqueous electrolytic secondary battery, MCO3 (M means any one kinds of Mn, Co, Ni) is added to the lithium compound cobalt oxide as the positive electrode active material. An explosion-proof safety device is thereby operated securely before the battery temperature rises.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-338323

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
2/12	1 0 1			
4/02		C		
10/40		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-126892

(22) 出願日 平成5年(1993)5月28日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 北川 雅規

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 本郷 豊

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小飼治 明 (外2名)

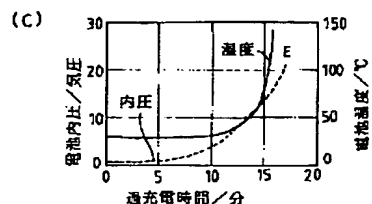
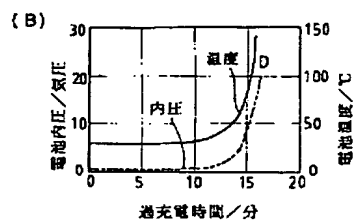
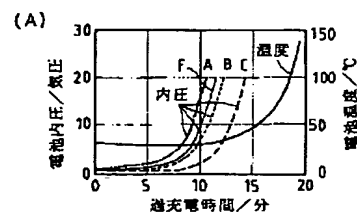
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 電池内圧の上昇に応じて電気的接続を遮断する防爆封口板を備えた非水電解液二次電池において、その電池特性を低下させる事なく、高い安全性を確保することを目的とする。

【構成】 負極板と、金属集電体の両面にリチウム複合コバルト酸化物 (Li_xCoO_2 : $0.05 \leq x \leq 1.10$) の粉末を主たる正極活物質とした正極活物質層を形成した正極板と、非水電解液と、電池内圧の上昇に応じて電流遮断機能を備えた防爆封口板とを備えた非水電解液二次電池において、前記正極活物質であるリチウム複合コバルト酸化物に MCO_3 (MはMn、Co、Niの何れか1種) を添加するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極板と、金属集電体の両面にリチウム複合コバルト酸化物 (Li_xCoO_2 : $0.05 \leq x \leq 1.10$) の粉末を主たる正極活物質とした正極活物質層を形成した正極板と、非水電解液と、電池内圧の上昇に応じて電流遮断機能を備えた防爆封口板とを備えた非水電解液二次電池において、前記正極活物質層中に MCO_3 (MはMn、Co、Niの何れか1種) が含有されている事を特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記 MnCO_3 を含有する正極板は、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で乾燥処理された物である事を特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記 CoCO_3 を含有する正極板は、 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度範囲で乾燥処理された物である事を特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記 NiCO_3 を含有する正極板は、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で乾燥処理された物である事を特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記 MCO_3 (MはMn、Co、Niの何れか1種) の含有量が0.5～5重量%である事を特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム複合コバルト酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池に関するものであり、特にその電池特性改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急激に進んでいる。現在、これら電子機器の駆動用電源としての役割を、ニッケル-カドミウム電池或いは密閉形小型鉛蓄電池が担っているが、ポータブル化、コードレス化が進展し、定着するに従い、駆動用電源となる二次電池の高エネルギー密度化、小型軽量化の要望が強くなっている。また、近年は小型のカムコーダの急速な市場の拡大に代表されるように、高率充放電が可能な電池が要望されている。

【0003】 このような状況から、特開昭63-59507号公報等において高い充放電電圧を示すリチウム複合コバルト酸化物、例えば LiCoO_2 を正極活物質に用い、リチウムイオンの挿入、離脱を利用した密閉形の非水電解液二次電池が提案されている。

【0004】 ところが、このようなリチウム二次電池は、これが短絡、過充電、逆充電等で誤使用された場合に電池内にガスが発生し、内圧が上昇して破裂、爆発し、その機能を失ったり、周辺機器に損傷を与える事があった。そこで特開昭54-137734号公報や実公昭59-15398号公報等において、電池内圧の上昇に伴い、ケースや封口部よりも先に破壊してガスを電池

系外に排出する圧力破断形の薄板弁体 (ダイアフラム) を用いた防爆安全装置が提案されている。

【0005】 しかし、このような防爆機能が作動しても過充電や、逆充電状態は継続される。特に過充電状態が継続された場合、電解液の分解や活物質の分解によりガス内圧が高まり、このような防爆安全装置を有する電池においてもガスの排出が追従せず、急激に温度上昇したり、強い爆発を招く恐れがあった。

【0006】 このような、過充電状態における電池の爆発を未然に防止するため、その改良案として特開平2-112151号公報、特開平2-288063号公報では、電池内圧の上昇に伴いリードと防爆弁を剥離もしくは切断して電流を遮断する防爆安全装置が提案されている。この防爆安全装置は、図7(A) および(B) に示したように内圧の上昇に伴い外方向に変形を生じる防爆弁21に、リード遮断用ストリッパ22を接触して取り付け、所定の電池内圧に達したときリード板23が防爆弁31より剥離するか、リード板23自体が破断するようにして、電流を遮断し、爆発を防止するものである。

【0007】 尚、図中24は端子板、25は絶縁パッキング、26は絶縁板、27は極板群、28は電池ケースを示す。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、実際に金属集電体の表面に炭素質材料の層を形成した負極板もしくは、リチウム、リチウム合金からなる負極板と、金属集電体の両面にリチウム複合コバルト酸化物 (Li_xCoO_2 : $0.05 \leq x \leq 1.10$) の粉末を主たる正極活物質とした正極活物質層を形成した正極板とを用い、圧力破断形の防爆安全装置を用いた電池を構成し、過充電試験を行ったところ、防爆安全装置が作動する前に電池温度が急激に上昇し、破裂、爆発に至る事が明らかとなった。

【0009】 このような現象について本発明者等が検討を行った結果、以下の事が原因である事が明らかとなった。

【0010】 電池が過充電状態になる事によって電解液が分解され、液漏れを起こす。また正極活物質中のリチウムの大半 (60%以上) が負極側に移動する事によりリチウム複合コバルト酸化物の層構造が破壊され、極板抵抗が上昇する。このような現象によって電池の内部抵抗が上昇し過充電電流のジュール熱により電池自体が発熱する。過充電状態の電池がある温度以上に加熱されると活物質自身が分解し急激な発熱反応を生じる事により電池が破裂、爆発を起こすものである事がわかった。

【0011】 このような問題を解決するために、例えば特開平4-328278号公報或いは特開平4-329269号公報では、正極活物質であるリチウム複合コバルト酸化物中に炭酸リチウムやシュウ酸リチウムを正極

中に含有させる方法が提案されている。

【0012】これは炭酸リチウムやシュウ酸リチウムは電池が過充電状態になった際に電気化学的に分解し、炭酸ガスを排出する。これによって電池が過充電状態になった場合に電池温度が上昇する前に内圧が上昇し、確実に防爆安全装置を作動させようとするものである。

【0013】また、特開平4-329268号公報では活物質合成時にリチウムとコバルトのモル比を Co/Li 比で1以下のリチウムがリッチな条件で合成するか、若しくは前記モル比を1対1で合成したものに炭酸リチウムを混合し熱処理する事によってリチウム複合コバルト酸化物表面に炭酸リチウムで覆われた部分をもたせる事によって高電流での過充電に対する安全性の確保を図っている。

【0014】しかし、特開平4-329268号公報にも述べられているように、単に炭酸リチウムを混合しただけでは高電流での過充電をおこなった際に、ガス発生による内圧上昇が温度上昇に追従できず破裂、爆発に至る場合があった。

【0015】また、 Co/Li 比を1以下の条件で合成したり、炭酸リチウムを添加した後に熱処理を加えたりリチウム複合コバルト酸化物は焼結が著しく進行し、一次粒子が非常に大きくなる傾向がある。

【0016】このように一次粒子が大きく成長したりリチウム複合コバルト酸化物を用いて電池を作成した場合、粒子の比表面積が著しく小さくなるため高電流での充放電時に分極が大きくなり、電池の放電容量が小さくなる問題があった。

【0017】更に、正極板は、生産性、特性を考慮して活物質である LiCoO_2 の粉末に、アセチレンブラック等の導伝剤、フッ素樹脂系結着剤を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にし、このペーストをアルミ箔の両面にそれぞれ塗着する事によって作成される事が多いが、このように Co/Li 比が1以下の条件で合成したリチウム複合コバルト酸化物は、ペーストがアルカリ性になるため集電体であるアルミニウム表面を腐食し、極板の抵抗が大きくなる。このように、極板抵抗の大きな極板を用いて電池を構成した場合、電池の内部抵抗が大きくなり、放電容量が小さくなる問題があった。

【0018】この腐食の問題を避けるためには非水溶媒でペーストを作製する必要があるが、作業安全性を含めると生産工程および設備とその保全が複雑となる。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、これら従来技術の問題を解決するために、負極板と、金属集電体の両面にリチウム複合コバルト酸化物(Li_xCoO_2 : $0.05 \leq x \leq 1.10$)の粉末を主たる正極活物質とした正極活物質層を形成した正極板と、非水電解液と、電池内圧の上昇に応じて電流遮断機能を備えた防爆封口

板とを備えた非水電解液二次電池において、前記正極活物質であるリチウム複合コバルト酸化物に MCO_3 (MはMn、Co、Niの何れか1種)を添加するものである。

【0020】その添加量は確実に防爆安全装置を作動させるため0.5重量%以上である事が望ましく、また電池の放電容量を確保する意味から5重量%以下である事が望ましい。

【0021】また、 MnCO_3 もしくは NiCO_3 を添加した正極板は水分除去のため150℃以上で乾燥する事が望ましく、炭酸塩を熱分解させないため250℃以下の温度で乾燥する事が望ましい。このことから150～250℃の温度範囲で乾燥処理し、電池を構成する事が望ましく、最も効果が大きいです。

【0022】また、 CoCO_3 は約190℃程度で熱分解するため、 CoCO_3 を添加した正極板は150～180℃の温度範囲で乾燥処理する事が望ましく、このような条件で電池を構成した場合、最も効果的である。

【0023】

【作用】電池内圧の上昇に応じて電流を遮断する防爆封口板を備えた非水電解液二次電池において、正極活物質であるリチウム複合コバルト酸化物(Li_xCoO_2 : $0.05 \leq x \leq 1.10$)に MCO_3 (MはMn、Co、Niの何れか1種)を添加すると、電池が過充電状態になった場合において、正極中のリチウムが完全にデインターカレーションする前に MCO_3 (MはMn、Co、Niの何れか1種)の分解反応が優先的に進行するため、正極板の抵抗の上昇を抑制する事が可能であり、その結果、電池の温度上昇を抑制できる。

【0024】更に、 MCO_3 (MはMn、Co、Niの何れか1種)が分解することによって炭酸ガスを放出するため電池の内圧が電池温度の上昇よりも早期に上昇し、確実に防爆安全装置を作動させる事が可能となる。

【0025】また、 MCO_3 (MはMn、Co、Niの何れか1種)の分解反応速度は、炭酸リチウムよりも著しく大きいため、単に正極活物質中に混合するだけで高電流での過充電でも十分に作用する事が可能である。

【0026】更に、混合するだけで十分な効果が得られるため、製造工程上も非常に容易であり、 Co/Li 比をリチウム過剰の条件で合成する必要がないため、比表面積の大きいリチウム複合コバルト酸化物を活物質として使用する事が可能であり、高電流での充放電においても電池の分極が小さく高容量を維持できる。

【0027】

【実施例】次に、本発明の実施例を図面とともに説明する。

【0028】(実施例1)図1に本実施例1で用いた円筒型電池の縦断面図を示す。図1において1は耐有機電解液性のニッケルメッキ鋼板を加工した電池ケース、2は絶縁パッキングを示す。極板群3は、正極板4及び負

極板5がセパレータ6を介して複数回渦巻状に巻回されてケース1内に収納されている。そして上記正極板4からは正極リード7が引き出されて後述の防爆封口板10の金属製内蓋14に接続され、負極板5からは負極リード8が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。9は絶縁板で極板群3の上下部にそれぞれ設けられている。電解液注液後に防爆封口板10は電池ケース1の環状段部1aの上に設置され、電池ケース1上端をかしめて取り付けられ電池を密閉している。

【0029】図2及び図3は、本発明の実施例に用いた電流遮断機能を備えた防爆封口板10を示す図である。この封口板10は、可燃性の金属製防爆弁11、絶縁リング12、中央に突起部13aを設けた金属製有孔端子板13、金属製内蓋14、及び端子板15より構成され、金属製防爆弁11は、絶縁リング12を介して金属製有孔端子板13の突起部13aの上面に溶着により溶着部Sが形成され電氣的に接続されている。なお、金属製防爆弁11と金属製有孔端子板13の突起部13aとの溶着は、超音波溶着若しくは、抵抗溶接、レーザー溶接等により接続することが適切である。

【0030】また、金属製有孔端子板13及び、金属製内蓋14には、通気孔13b、14bが設けられており、電池内圧が金属製防爆弁11に十分加えられるよう構成されている。

【0031】次に、防爆封口板10が、電池内圧の上昇に応じて電流を遮断する動作について、図3(A)及び(B)を参照して説明する。

【0032】短絡、過充電若しくは、逆充電等により電池内圧が上昇した場合、この電池内圧が金属製内蓋14、金属製有孔端子板13に設けられた通気孔14b、13bを通して金属製防爆弁11に伝えられる。金属製防爆弁11はその外周部が電池ケース1によりかしめられ固定されているため、電池内圧が所定の値に達すると、図3(B)に示すように中心部が上方へ持ち上げられ、この応力によって前記溶着部Sが剥離され金属製有孔端子板13との接続が解かれて電流が遮断される。

【0033】負極板5は、コークスを加熱処理した炭素粉100重量部に、フッ素樹脂系結着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にし、このペーストを銅箔の表面に塗着し、乾燥後圧延し、負極板とした。

【0034】以下、正極活物質の合成および正極板の作成について詳しく説明する。正極活物質であるリチウム複合コバルト酸化物は、炭酸コバルトと炭酸リチウムをCo/Li比が1対1になるように混合し、空気雰囲気下、900℃で5時間焼成する事によって合成した。

【0035】なお、リチウム複合コバルト酸化物中に残留する炭酸リチウムは、定量を行った結果ほとんど検出されなかった。

【0036】正極板4は、まず正極活物質であるLiC

oO₂の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト粉末4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合した物に、炭酸マンガンを更に混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、圧延後250℃で乾燥して正極板としている。

【0037】このようにして作成した正極板を用いて作成した電池を電池Aとした。そして正、負極板4、5それぞれに各リード板7、8を取り付け、セパレータ6を介して渦巻状に巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース1内に収納した。

【0038】電解液には炭酸エチレンと炭酸ジエチルの等容積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/リットルの割合で溶解したものをを用いて極板群3に注入した後、電池を密封し、試験電池とした。

【0039】(実施例2)添加剤として炭酸コバルトを2重量部を混合し、乾燥時の温度を175℃とする他は全て実施例1と同様に電池を作成し、電池Bとした。

【0040】(実施例3)添加剤として炭酸ニッケルを2重量部を混合し、乾燥時の温度を250℃とする他は全て実施例1と同様に電池を作成し、電池Cとした。

【0041】(比較例1)まず、炭酸コバルトと炭酸リチウムをCo/Li比が1対1になるように混合し、空気雰囲気下、900℃で5時間焼成する事によって合成したリチウム複合コバルト酸化物100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト粉末4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合した物を、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、圧延後250℃で乾燥して正極板とした。

【0042】このようにして作成した正極板を用いる他は全て実施例1と同様に電池を作成し、電池Dとした。

【0043】(比較例2)添加剤として炭酸リチウム2重量部を混合し、乾燥時の温度を250℃とする他は全て実施例1と同様に電池を作成し、電池Eとした。

【0044】(比較例3)まず、炭酸コバルトと炭酸リチウムをCo/Li比が0.9になるように混合し、空気雰囲気下、900℃で5時間焼成する事によって合成したリチウム複合コバルト酸化物100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト粉末4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合した物を、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、圧延後250℃で乾燥して正極板とした。

【0045】このようにして作成した正極板を用いる他は全て実施例1と同様に電池を作成し、電池Fとした。

【0046】このようにして作成した前記各電池について1A及び5A(それぞれ2、10C相当)の電流で過充電試験を行い、電池側面の温度及び電池の内圧の測定を行った。

【0047】1 A（2 C相当）で過充電試験を行ったときの電池内圧、電池温度と過充電時間との関係を図4に示した。

【0048】過充電時間の結果からみると過充電状態の電池は約120℃付近から活物質の分解、ガス発生を伴う急激な発熱反応を起こすことから、電池温度は100℃以下に抑制する事が望ましい。

【0049】また、通常防爆安全装置は、電池が搭載される機器の使用温度範囲（通常20～85℃）においては作動してはならないため、5気圧以上（通常10気圧程度）に設定される。

【0050】図4から明らかなように、添加剤を加えない比較例1の電池Dでは内圧の上昇とほぼ同時に温度が上昇する事から、防爆安全装置が作動する時点での電池温度は100℃付近に達しており、実際に破裂、爆発に至る例がみられた。

【0051】これに対し、本実施例及び比較例2、3における正極中に炭酸塩 MCO_3 （MはMn、Co、Niの何れか1種）が存在する電池（A～C、E、F）では電池温度が上昇する前に電池内圧が上昇するため、防爆安全装置が確実に作動し、破裂、爆発を回避する事ができた。

【0052】図5に5 A（10 C相当）で過充電試験を行った場合の電池内圧と温度挙動を示した。

【0053】図5（A）に示したように、本実施例における電池A～Cおよび比較例3における電池Fでは10時間率の高電流での過充電においても添加剤の分解反応は十分に追従しており、電池温度が上昇する前に電池内圧が上昇し防爆安全装置が確実に作動した。

【0054】比較例1の添加剤を加えない電池Dの場合は、図5（B）に示したように内圧の上昇とほぼ同時に温度が上昇する事から、防爆安全装置が作動する時点での電池温度は100℃付近に達しており、実際に破裂、爆発に至る例がみられた。

【0055】また、比較例2における炭酸リチウムを添加した電池Eでは図5（C）図に示したように電池内圧は早期に上昇を始めるものの、電流値が大きいために分解反応が追従せず、防爆安全装置が作動する時点での電池温度は100℃付近に達しており、実際に破裂、爆発に至る例がみられた。

【0056】本発明の実施例および比較例の電池を各50個作成し、過充電試験を行い、破裂、爆発に至った個数を表1に示す。

【0057】

【表1】

電池	過充電電流	
	1 A	5 A
実施例1	0	0
実施例2	0	0
実施例3	0	0
比較例1	47	50
比較例2	0	23
比較例3	0	0

【0058】表1から明らかなように、本発明の実施例では確実に防爆安全装置が作動することが確認された。

【0059】また、放電電流500 mA、1 A（それぞれ1、2 C相当）で高率放電試験を行い、高率放電率（各放電電流での放電容量/100 mAでの放電容量×100（%））を求めた。尚、放電終止電圧は3 Vである。

【0060】高率放電試験の結果を図6に示した。本発明の実施例の電池（A～C）および添加剤を加えない比較例1の電池Dでは0.5時間率（2 C）の高率放電電流においても高率放電率は90%以上が確保される。

【0061】これに対し、炭酸リチウムを添加した比較例2の電池Eでは、0.5時間率（2 C）での高率放電率が77%と低下した。これは、炭酸リチウムが極板作成時に集電体であるアルミ表面を腐食し、極板の抵抗が大きくなった事が原因と考えられる。

【0062】また、Co/Li比を0.9として合成したリチウム複合コバルト酸化物を正極活物質として用いた比較例3の電池Fでは、高率放電特性が更に低下し、0.5時間率（2 C）での放電では高率放電率は62%であった。

【0063】このように高率放電特性が著しく低下したのは、リチウム複合コバルト酸化物の一次粒子の形状が非常に大きくなったために、比表面積が減少し、粒子内部のリチウムの拡散が高電流に追従できなかったためと考えられる。

【0064】以上、説明したように、本発明実施例の正極中に MCO_3 （MはMn、Co、Niの何れか1種）が含有されている電池を用いれば、高電流での過充電に対しても確実に防爆安全装置が作動し、且つ、通常に使用する場合においても、高率放電特性の優れた電池を提供する事が可能である。

【0065】また、正極板の乾燥温度を本発明の温度範囲以上（ $MnCO_3$ 、 $NiCO_3$ は250℃以上、 $CoCO_3$ では180℃以上）の温度で行った場合、炭素塩が分解し、添加剤が酸化物に変化するため、効果は低下する。

【0066】更に、正極板の乾燥温度を本発明の温度範囲未満にした場合、十分に水分が除去されないため、通

常の充放電時に分解し、ガス発生等による電池の漏液の原因になる等悪影響があるため好ましくない。

【0067】また、本発明の添加剤の添加量が0.5重量%未満の場合、過充電時に十分なガス量が得られないため破裂、爆発に至る例があり望ましくない。

【0068】更に、添加量が5重量%を越える場合では、過充電時、高率充放電時においても電池特性に何等悪影響は与えないが、活物質重量が減少するため、電池の放電容量が小さくなり好ましくない。

【0069】なお、正極活物質合成時にこれらの炭酸塩（炭酸マンガ、炭酸ニッケル）を添加した場合、これらの金属原子がリチウム複合コバルト酸化物のコバルト原子と置換する形で取り込まれ、炭酸塩は反応系外へ排出されてしまうため、同様の効果は得られない。

【0070】また、本実施例では、コバルト源として炭酸コバルトを使用した。が、四三酸化コバルト、一酸化コバルト、硝酸コバルト、水酸化コバルト等のコバルト塩、若しくはこれらコバルト塩の混合物を使用した場合でも、同様の効果が得られた。

【0071】上記実施例においては円筒型の電池を用いて評価を行ったが、角型等電池形状が異なっても同様の効果が得られた。

【0072】また、上記実施例において負極には炭素材料を用いたが、リチウム金属や、リチウム合金を負極として用いても同様の効果が得られる。

【0073】また、上記実施例において電解質として六フッ化リン酸リチウムを使用した。が、他のリチウム含有塩、例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム等でも同様の効果が得られる。

【0074】更に、上記実施例では炭酸エチレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を用いたが、他の非水溶媒例えば、プロピレンカーボネート等の環状エステル、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、ジメトキシエタン等の鎖状エーテル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル等の非水溶媒や、これらの多元系混合溶媒を用いても同様の効果が得られた。

【0075】

【発明の効果】本発明による、電池内圧の上昇に応じて電流を遮断する防爆封口板を備えた非水電解液二次電池において、正極活物質層中に MCO_3 （MはMn、Co、Niの何れか1種）を添加剤として加えた電池は、高率充放電特性に優れ、且つ、高電流での過充電時においても確実に内圧が上昇するため、電池温度が上昇する

前に防爆安全装置が確実に作動する安全な非水電解液二次電池を提供することが出来る。

【0076】更に、添加剤の量を0.5～5重量%とする事で安全性を確保しつつ、電池容量の大きい電池を提供する事が出来る。

【0077】また、正極の乾燥温度を炭酸マンガおよび炭酸ニッケルについては150～250℃、炭酸マンガンの場合には150～180℃で乾燥する事によって、安全性を確保しつつ、電池の信頼性の確保された電池を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による非水電解液二次電池の断面図

【図2】上記実施例の防爆封口板の断面図

【図3】上記実施例の防爆封口板の作動状態を説明するための断面図

【図4】本発明の実施例及び比較例における1Aでの過充電時の電池内圧および温度の関係を示す図

【図5】本発明の実施例及び比較例における5Aでの過充電時の電池内圧および温度の関係を示す図

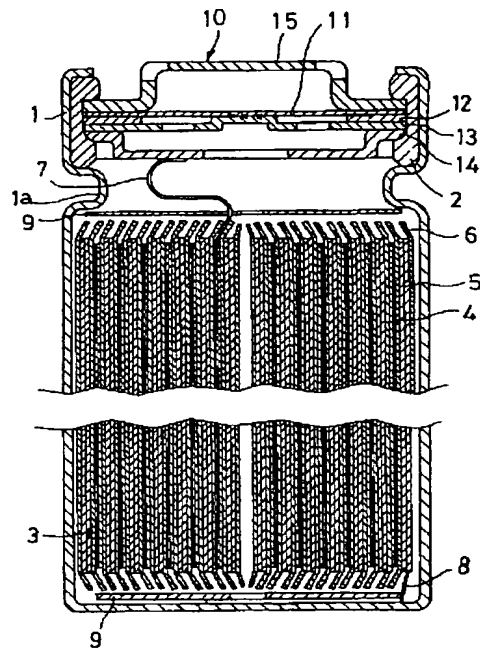
【図6】本発明の実施例及び比較例における高率放電特性を示す図

【図7】従来の防爆安全装置の一例を示す断面図

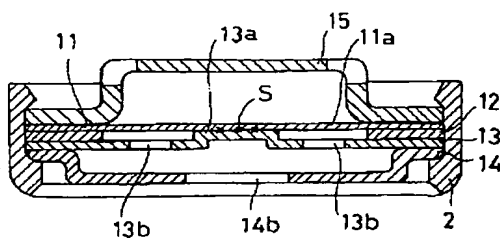
【符号の説明】

- | | |
|------|----------|
| 1 | 電池ケース |
| 1 a | 環状段部 |
| 2 | 絶縁パッキング |
| 3 | 極板群 |
| 4 | 正極板 |
| 5 | 負極板 |
| 6 | セパレータ |
| 7 | 正極リード |
| 8 | 負極リード |
| 9 | 絶縁板 |
| 10 | 防爆封口板10 |
| 11 | 金属製防爆弁11 |
| 12 | 絶縁リング |
| 13 | 金属製有孔端子板 |
| 13 a | 突起部 |
| 13 b | 通気孔 |
| 14 | 金属製内蓋 |
| 14 b | 通気孔 |
| 15 | 端子板 |
| S | 溶着部 |

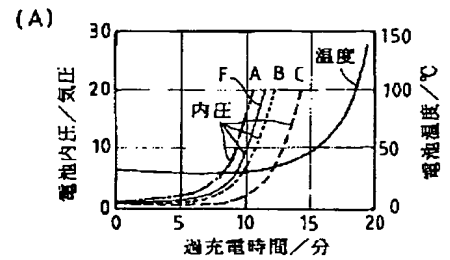
【図1】



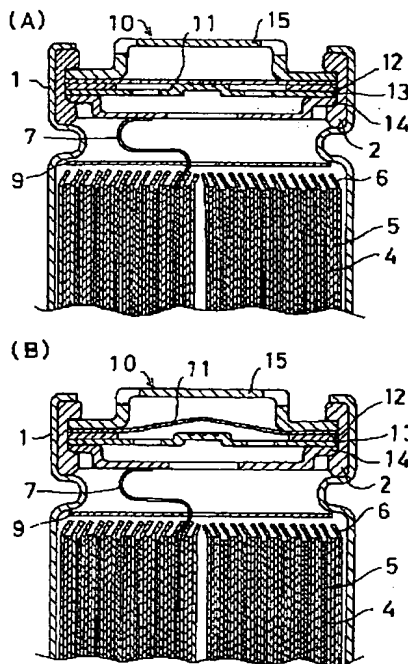
【図2】



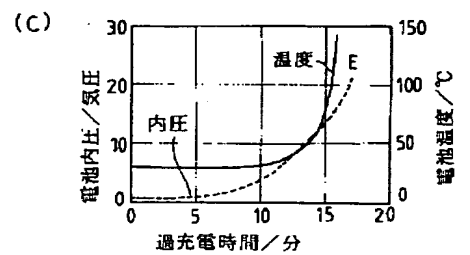
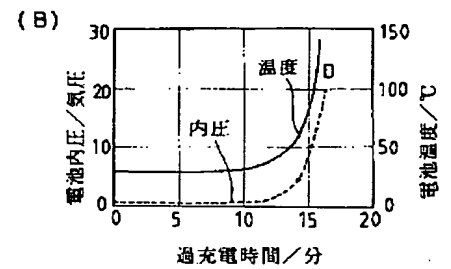
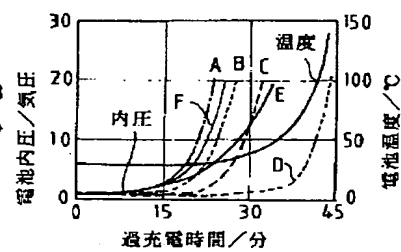
【図5】



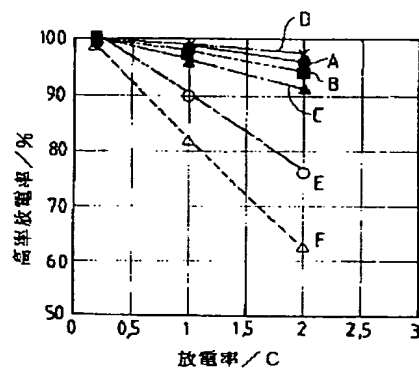
【図3】



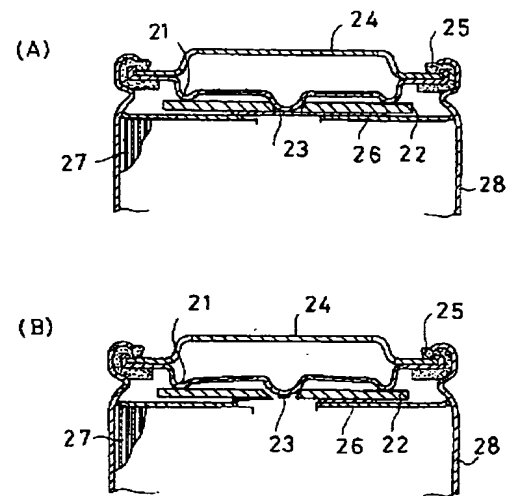
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 鶴田 邦夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 伊藤 善一郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内